

16-
46-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(54) ULTRAMICROHETERO LAYER-CONTAINING HIGH POLYMER STRUCTURE

(11) 2-127472 (A) (43) 16.5.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-280422 (22) 8.11.1988
 (71) RES DEV CORP OF JAPAN (72) TAKEO SHIMIZU(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C08L101/00, B32B27/08, C08G61/12

PURPOSE: To obtain an ultramicrohetero layer-containing high polymer structure, having a composition change in the film thickness direction and capable of readily controlling the composition in the film thickness direction and thickness thereof with excellent productivity by carrying out an electrolytic polymerization deposition method while scanning a potential.

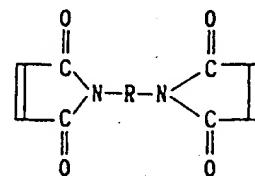
CONSTITUTION: An ultramicrohetero layer-containing high polymer structure, obtained by carrying out electrolytic polymerization of a solution (e.g., acetonitrile solution) containing plural polymerizable monomers (e.g., pyrrole and 3-methylthiophene or aniline and 3-methylthiophene) and a supporting electrolyte (e.g., tetrabutylammonium tetraborate or lithium perchlorate) using a platinum plate as a working electrode and platinum wire, etc., as a counter electrode and taking a polymerization potential as a function of time and a (co)polymer of an optional composition laminated in an optional film thickness and having a composition change in the film thickness direction, especially the ultramicrohetero layer-containing high polymer structure of an electrically conductive or solvent-insoluble high polymer.

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

(11) 2-127473 (A) (43) 16.5.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-281633 (22) 8.11.1988
 (71) NITTO DENKO CORP (72) YOSHINOBU NAKAMURA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ C08L101/00

PURPOSE: To obtain a composition excellent in heat resistance, mechanical strength and electrical characteristics with a small internal stress by homogeneously dispersing fine polymer particles having a specific coating layer in a matrix phase consisting of a thermosetting resin composition containing a maleimide compound.

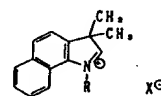
CONSTITUTION: A thermosetting resin composition obtained by homogeneously dispersing (A) fine particles prepared by adding (A₁) fine particles consisting of a polymer having a glass transition point below ambient temperature to an aqueous medium, adding (A₂) a monomer capable of forming a polymer having a glass transition temperature above ambient temperature, polymerizing the monomer, forming a film layer consisting of the polymer of the component (A₂) on the surfaces of the fine particles (A₁), then drying and removing the aqueous medium in (B) a matrix phase consisting of a thermosetting resin composition containing a compound having ≥ 2 maleimide groups, e.g., an N,N'-substituted bismaleimide (adduct) expressed by the formula (R is alkyl, arylene group, etc.). The amount of the component (A) is 3-120 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (B).

**(54) PRODUCTION OF BENZOINDOLENINE CYANINE DYESTUFF**

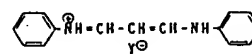
(11) 2-127475 (A) (43) 16.5.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-280506 (22) 8.11.1988
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC(1) (72) TSUYOSHI ENOMOTO(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C09B23/00, C09B23/08

PURPOSE: To safely and profitably provide the subject dyestuff useful as a dye, pigment, colorant for filters or recording medium by adding a specific compound to a solution containing a specified compound, a base and a carboxylic acid anhydride at a high temperature.

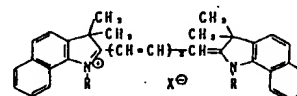
CONSTITUTION: A compound of formula II (Y⁻ is CH₃COO⁻ or halogen ion) is added to a solution containing a compound of formula I (R is (substituted) alkyl; X⁻ is arylsulfonate ion, alkylsulfonate ion, alkoxyisulfonate ion or halogen), a base (e.g., sodium acetate) and a carboxylic acid anhydride (preferably acetic anhydride) in a range of 100°C to the refluxing temperature of a solvent to provide a 6,7-benzoindolenine cyanine dyestuff of formula III.



I



II



III

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-127475

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 B 23/00
23/08

識別記号

庁内整理番号

L 8217-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ベンゾインドレニン系シアニン色素の製造方法

⑯ 特 願 昭63-280506

⑰ 出 願 昭63(1988)11月8日

⑱ 発 明 者 榎 本 堅 神奈川県返子市久木4-10-8
⑱ 発 明 者 伊 藤 尚 登 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者 小 口 貴 久 神奈川県横浜市栄区飯島町2070
⑱ 発 明 者 西 沢 功 神奈川県横浜市栄区上郷町460-23
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑲ 出 願 人 山本化成株式会社 大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地
⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

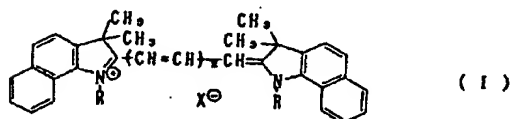
明 細 書

1. 発明の名称

ベンゾインドレニン系シアニン色素の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 式(1)



【式(1)中、Rは未置換または置換アルキル基を表わし、X[⊖]はアリールスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アルコキシスルホン酸イオン、ハロゲンイオンを表わす】で示される6,7-ベンゾインドレニン系シアニン色素の合成に際して、式(2)



【式(2)中、Rは未置換または置換アルキル基を表わし、X[⊖]はアリールスルホン酸イオン、ア

ルキルスルホン酸イオン、アルコキシスルホン酸イオン、ハロゲンイオンを表わす】で示される化合物と塩基とカルボン酸無水物を含む溶液に、式(III)



【式(III)中、Y[⊖]はCH₃、COO[⊖]またはハロゲンイオンを表わす】で示される化合物を100℃から反応溶媒の還流温度の範囲で加えることを特徴とするベンゾインドレニン系シアニン色素の製造方法。

2. 塩基がカルボン酸ナトリウムまたはカルボン酸カリウムであることを特徴とする請求項1記載のシアニン色素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は染料、顔料、フィルター用着色材料および記録媒体として有用なベンゾインドレニン系シアニン色素の製造方法に関する。

(従来の技術)

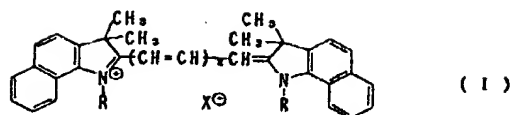
従来のベンゾインドレニン系シアニン色素の合成は、例えば米国特許第 2,895,955号に記載されているように、4,5-ベンゾインドレニンの四級塩と酢酸ナトリウムと塩酸グルタコンアルデヒドジアニルの混合物に沸騰した無水酢酸を添加するといった非常に危険を伴う方法であり、商業規模での製造が困難であった。また該方法を6,7-ベンゾインドレニン系シアニン色素の合成反応に応用しても、副生成物が多く高純度品を得ることはできなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、染料、顔料、フィルター用着色材料および記録媒体として有用なベンゾインドレニン系シアニン色素の商業規模の製造方法を提供することにある、かつ副生成物の生成を抑制することの可能な製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

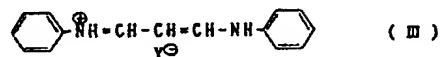
本発明は、式(Ⅰ)



〔式(Ⅰ)中、Rは未置換または置換アルキル基を表わし、X[⊖]はアリールスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アルコキシスルホン酸イオン、ハロゲンイオンを表わす〕で示される6,7-ベンゾインドレニン系シアニン色素の合成に際して、式(Ⅱ)



〔式(Ⅱ)中、Rは未置換または置換アルキル基を表わし、X[⊖]はアリールスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アルコキシスルホン酸イオン、ハロゲンイオンを表わす〕で示される化合物と塩基とカルボン酸無水物を含む溶液に、式(Ⅲ)



〔式(Ⅲ)中、Y[⊖]はCH₃COO[⊖]またはハロゲンイオンを表わす〕で示される化合物を100℃から反応溶媒の選抜温度の範囲で加えることを特徴とするベンゾインドレニン系シアニン色素の製造方法である。

式(Ⅰ)、(Ⅱ)中のRの未置換または置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などのアルキル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシブチル基などのアルコキシアルキル基、メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、メチルチオエチル基などのアルキルチオアルキル基、メチルカルボニルオキシメチル基、エチルカルボニルオキシメチル基、メチルカルボニルオキシエチル基などのアルカノイルオキシアルキル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基などのアルコキ

シカルボニルアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基、アリル基、クロチル基などのアルケニル基などが挙げられる。

式(Ⅰ)、(Ⅱ)中のX[⊖]としては、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオンなどのアリールスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオン、プロピルスルホン酸イオンなどのアルキルスルホン酸イオン、メトキシスルホン酸イオン、エトキシスルホン酸イオンなどのアルコキシスルホン酸イオン、F[⊖]、Cl[⊖]、Br[⊖]、I[⊖]などのハロゲンイオンなどが挙げられる。

カルボン酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられ、好ましくは無水酢酸である。カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸などが挙げられる。

塩基としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウムなどの塩が挙げられる。

反応で使用する化合物(Ⅲ)の量は、化合物(Ⅱ)に対して、0.3～0.7モル当量、好ましく

0.45~0.55モル当量である。塩基の使用量は化合物(II)に対して0.5~2.0モル当量であり、好ましくは、0.8~1.2モル当量である。化合物(III)の添加は100℃から反応溶媒の還流温度の範囲で行ない、反応温度は100℃から反応溶媒の還流温度の範囲である。反応時間は必要に応じて調整される。また化合物(II)は2,3,3-トリメチル-6,7-ベンゾインドレニンとRX(式中のR, Xは式(II)中のR, Xと同一の意味を表わす)で示される化合物を加熱下、反応させて得ることができる。また、化合物(III)は、プロバギルアルコールを酸化したプロビオールアルデヒドとアニリンと酸を反応させて得ることができる。

(實施例)

以下、実施例により、さらに詳細に説明する。

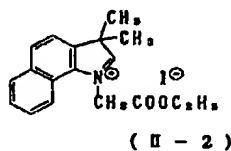
〈实施例 1〉

下記ペンシンドレニン四級塩(Ⅱ-1)265
部と酢酸ナトリウム53部と無水酢酸2300部を含む
溶液を還流冷却器を備えたフラスコ中に入れ、
100℃に加熱した後、酢酸マロンアルデヒドジア

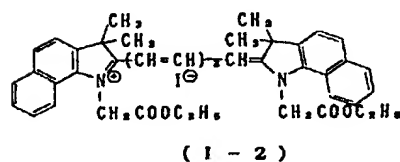
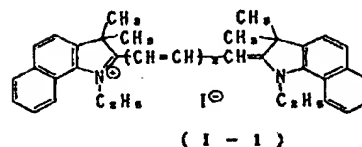
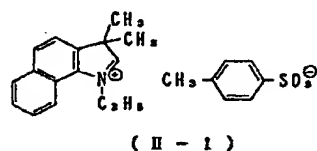
(实施例 2)

下記ベンズインドレニン四級塩 (II-2) 274
部と酢酸ナトリウム53部と無水酢酸2300部を含む
溶液を邊流冷却器を備えたフラスコに入れ、

100℃に加熱した後、酢酸マロンアルデヒドジアニル91部と無水酢酸 550部よりなる溶液を 100℃で加え、さらに 100℃で25分間攪拌した後、NaI 220部を含む水 20000部中に排出した。静置後、タール状沈降物を分取し水洗した。このタール状沈降物をアセトン8000部に溶解し、NaI 220部を加えた。一夜静置後、不溶物を除去し、溶媒を留去した。得られた残渣をアセトンに溶解した後、ヘキサンを加えて結晶を析出させる再沈法により精製し、200部（収率85%）の下記シアニン色素（I-2）を得た。



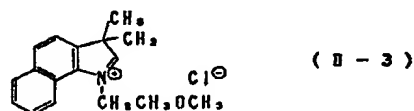
ニル91部と無水酢酸 550部よりなる溶液を100℃で加え、さらに 100℃で20分間攪拌した後、NaI 220部を含む水 20000部中に排出した。静置後、タール状沈降物を分取し水洗した。このタール状沈降物をアセトン8000部に溶解し、NaI 220部を加えた。一夜静置後、不溶物を除去し、溶媒を留去した。得られた残渣をアセトンに溶解した後、ヘキサンを加えて結晶を析出させる再沈法により精製し、185部(収率90%)の下記シアニン色素(1-1)を得た。

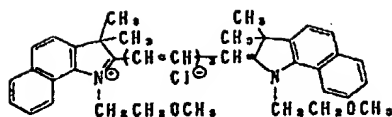


(实施例 3)

下記ベンズインドレニン四級塩（II-3） 197
部と酢酸カリウム83部と無水酢酸2300部を含む溶
液を冷却冷却器を備えたフラスコ中に入れ、

100℃に加熱した後、塩酸マロンアルデヒドジアニル84部と無水酢酸 550部よりなる溶液を 100℃で加え、さらに 100℃で20分間攪拌した後、水 20000部中に抽出した。静置後、タール状沈降物を分取し水洗した。このタール状沈降物をアセトンに溶解した後、ヘキサンを加えて結晶を析出させる再沈法により精製し、159部（収率81%）の下記シアニン色素（1-3）を得た。





(I-3)

(実施例4~12)

式(I)、(II)中のR、X[⊖]、式(III)中のY[⊖]、塩基、溶媒、反応条件、収率を第1表に示す。

第1表

実施例	R-	X [⊖]	Y [⊖]	塩基	溶媒	反応条件	収率
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃ COO [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 20min	72
5	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ - O	CH ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃ COO [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 20min	69
6	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ OSO ₃ [⊖]	CH ₃ COO [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 25min	80
7	C ₆ H ₅ -	CH ₃ SO ₃ [⊖]	CH ₃ COO [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 25min	72
8	CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ -	Cl [⊖]	Cl [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 25min	58
9	CH ₃ CH=CH-CH ₂ -	Cl [⊖]	Br [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 25min	55
10	C ₆ H ₅ OCH ₂ - O	Cl [⊖]	Cl [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	100℃, 25min	67
11	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃ COO [⊖]	CH ₃ COONa	(CH ₃ CO) ₂ O	130℃, 20min	66
12	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃ COO [⊖]	CH ₃ COONa	(C ₂ H ₅ CO) ₂ O	100℃, 20min	74

本発明の製造方法では、高純度のシアニン色素を高収率で得ることができた。しかし、化合物(III)の添加を、比較的低温で行なうとシアニン生成反応が不十分となり、副生成物が多く、高純度のシアニン色素を得ることができなくなる。以下にその例を比較例として示す。

(比較例1)

ベンズインドレニン四級塩(II-1) 265部と酢酸ナトリウム53部と酢酸マロンアルデヒドシアニル91部と無水酢酸2850部よりなる溶液を室温から徐々に加熱して100℃に昇温し、さらに100℃で20分間攪拌した後、NaI 220部を含む水20000部中に排出した。静置後、タール状沈降物を分取し水洗した。このタール状沈降物をアセトン8000部に溶解し、NaI 220部を加えた。一夜静置後、不溶物を除去し、溶媒を留去した。得られた残渣をアセトンに溶解した後、ヘキサンを加えて結晶を析出させる再沈法により精製し、110部の結晶を得た。しかしこの結晶中のシアニン色素(I-1)の含有率は11%であった。

(比較例2)

ベンズインドレニン四級塩(II-1) 265部と酢酸ナトリウム53部と無水酢酸2300部を含む溶液を60℃に加熱した。そこへ酢酸マロンアルデヒドシアニル91部と無水酢酸550部よりなる溶液を80℃で加入、さらに100℃に昇温し、100℃で20分間攪拌した後、NaI 220部を含む水20000部中に排出した。静置後、タール状沈降物を分取し水洗した。このタール状沈降物をアセトン8000部に溶解し、NaI 220部を加えた。一夜静置後、不溶物を除去し、溶媒を留去した。得られた残渣をアセトンに溶解した後、ヘキサンを加えて結晶を析出させる再沈法により精製し、124部の結晶を得た。しかしこの結晶中のシアニン色素(I-1)の含有率は32%であった。

(発明の効果)

本発明により、ベンズインドレニン系シアニン色素合成において、従来法である沸騰した無水酢酸の添加といった危険な操作を行なうことなく、安全かつ工業的に有利な製造方法を提供すること

が可能となった。さらに、本発明の製造方法によれば、高純度、高収率で目的とする色素を得られるようになった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

山本化成株式会社

代理人 弁護士 若林 忠